

518, 315

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/003128 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C12H 1/044**,
A23L 2/72

Lönsstrasse 8, 63486 Bruchköbel (DE). **JACQUINOT**,
Eric [FR/FR]; 4, rue de la Pierre Sautée, F-60350 Trosly
Breuil (FR). **PERARD**, Marie, Laure [FR/FR]; 9, rue
Charles Faroux, Apt. 20, F-60200 Compiègne (FR).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006264

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juni 2003 (13.06.2003)

(74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant Service GmbH,
Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, MX,
RU, US, ZA.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 047.4 28. Juni 2002 (28.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH];
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FALK, Uwe** [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG KOLLOIDALER ANIONISCHER KIESELSOLE ALS KLÄRUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to the use of colloidal, anionic silica sols having a pH of between 1 and 5.5, a particle diameter of between 4 and 150 nm, and a surface of between 20 and 700 m²/g, for the clarification and stabilisation of liquid foodstuffs.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem pH von 1 bis 5,5, einem Teilchendurchmesser von 4 bis 150 nm und einer Oberfläche von 20 bis 700 m²/g zur Klärung und Stabilisierung von flüssigen Lebensmitteln.



WO 2004/003128 A1

Beschreibung

Verwendung kolloidaler anionischer Kieselsole als Klärungsmittel

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit saurem pH zur Klärung und Stabilisierung flüssiger Lebensmittel.

Flüssige Lebensmittel wie Fruchtsäfte, Biere und Weine fallen in der Regel bei ihrer Herstellung in trüber Form an. Die Trübung besteht aus den durch Filtration
10 nicht entfernten Bestandteilen der Pflanzen, aus denen die Lebensmittel gewonnen wurden, oder, wie im Fall von Bier, aus Hefe.

Der Verbraucher schätzt diese Trübung nur in Ausnahmefällen. Im allgemeinen wünscht er ein klares Produkt. Besonders problematisch ist die Erzeugung eines
15 klaren Bieres. Bier kann, selbst wenn es klar hergestellt wurde, bei der Lagerung eintrüben.

DE-A-16 42 769 offenbart, dass feinteilige, gefällte Kieselsole im Bier eine stabilisierende Wirkung ausübt, die im wesentlichen durch eine selektive
20 Adsorption von hochmolekularen Eiweißstoffen, die für die Trübungsbildung mit verantwortlich sind, erklärt werden kann. Weiter ist bekannt, Polyvinylpyrrolidon zur Bier-Stabilisierung zu verwenden, wobei die Wirkung durch Adsorption von polyphenolischen Komponenten (Tannin und Anthocyanogen) erfolgt.

DE-A-16 42 769 offenbart ein Mittel zur Bierklärung, das aus einer
25 polymerorganisch modifizierten mit Säuren in Gegenwart wasserlöslichen Polyvinylpyrrolidons oder dessen Derivate oder Mischpolymeren aus Silikatlösungen gefällten Kieselsole besteht. Als polymerorganische Komponente eignen sich außer dem obengenannten Polyvinylpyrrolidon z.B. Polyvinyl-3-methylpyrrolidon und die entsprechenden Mischpolymeren mit Vinylacetat.

30 US-3 617 301 offenbart ein Verfahren zur Klärung von Bier, welches die Zugabe von Hydrogelen mit einer Oberfläche von mindestens 700 m²/g und einem mittleren Porendurchmesser von 3 bis 12 nm zum Bier, und deren anschließende

Abtrennung umfaßt.

US-3 878 300 offenbart ein Verfahren zur Klärung von Bier, welches die Zugabe von 50 bis 500 ppm eines Kieselsäure-Hydrosols umfaßt. Das Hydrosol wird durch
5 Alterung und Ionenaustausch erzeugt.

Ausgehend vom Stand der Technik bestand die Aufgabe vorliegender Erfindung darin, die bekannten Verfahren zur Klärung und Stabilisierung flüssiger Lebensmittel zu verbessern. Ferner sollte das zur Klärung verwendete Produkt
10 leicht handhabbar sein.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass kolloidale, anionische Kieselsole mit saurem pH ein ausgezeichnetes Mittel zur Klärung und Stabilisierung flüssiger Lebensmittel ist.
15

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem pH von 1 bis 5,5, einem Teilchendurchmesser von 4 bis 150 nm und einer Oberfläche von 20 bis 700 m²/g zur Klärung und Stabilisierung von flüssigen Lebensmitteln.
20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Klärung und Stabilisierung flüssiger Lebensmittel, indem man dem getrüben oder zur Eintrübung neigenden flüssigen Lebensmittel eine zur Klärung ausreichende Menge einer wie vorstehend definierten Kieselsole zusetzt, und diese nach der
25 Klärung wieder abtrennt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise wäßrige Suspensionen kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem Kieselsolegehalt von mehr als 5 Gew.-%, insbesondere 10 % verwendet.
30

Bevorzugte Teilchendurchmesser der Kieselsole liegen zwischen 6 und 50 nm, insbesondere 8 bis 35 nm.

Der pH der kolloidalen anionischen Kieselsole liegt vorzugsweise zwischen 2 und 5, insbesondere 2 bis 4.

5 Die Teilchen der Suspensionen von kolloidaler anionischer Kieselsole mit saurem pH-Wert sind vorzugsweise individualisierte Teilchen von kolloidaler Kieselsole, die nicht durch Siloxanbindungen aneinander gebunden sind. Unter Siloxanbindungen werden hier Si-O-Si-Bindungen verstanden.

10 Die Oberfläche der kolloidalen anionischen Kieselsole liegt vorzugsweise zwischen 60 und 500 m²/g.

15 Die kolloidale anionische Kieselsole mit saurem pH kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man eine entsprechende Kieselsole mit einem basischen pH über einem Kationenaustauscherharz von Kationen befreit. Man erhält dann sofort eine kolloidale anionische saure Kieselsole.

Bei den flüssigen Lebensmitteln, die erfindungsgemäß geklärt und stabilisiert werden können, handelt es sich beispielsweise um Fruchtsaft, Bier oder Wein.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft ganz besonders bevorzugt ein Verfahren zur Klärung und Stabilisierung des gegärten und nicht filtrierten Bieres, wobei man einem gegärten und nicht filtrierten Bier eine wässrige Suspension von kolloidaler Kieselsole mit einem sauren pH-Wert zugibt, so wie sie oben definiert wurde, und wobei man eine Flockung erfolgen läßt, und anschließend die gebildete
25 Ablagerung abtrennt, so dass ein klares Bier von guter Stabilität mit einem dem nicht geklärten Bier identischen Natriumgehalt erhalten wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Klärung und Stabilisierung von flüssigen Lebensmitteln im erfindungsgemäßen Verfahren
30 dergestalt durchgeführt, dass außer der Kieselsole noch Polyvinylpyrrolidon, vorzugsweise in Pulverform, zugegeben wird. Polyvinylpyrrolidon eignet sich besonders gut zur Abtrennung von Polyphenolen.

Zur Klärung und Stabilisierung von flüssigen Lebensmitteln werden dem ungeklärten Lebensmittel vorzugsweise 5 bis 500 g/Hektoliter, insbesondere 20 bis 100 g und speziell 25 bis 100 g/Hektoliter der Kieselsole zugesetzt.

Beispiele

5

In den Beispielen wurde eine kolloidale, anionische saure Kieselsole verwendet, die unter dem Namen Klebosol® (Clariant France) erhältlich ist. Sie ist wie folgt charakterisiert:

10	Gehalt an SiO ₂ :	10 Gew.-%
	Gehalt an Na ₂ O:	0,02 Gew.-%
	spezifische Oberfläche:	280 m ² /g
	mittlerer Teilchendurchmesser:	9 nm
	pH (20°C):	3
15	Dichte (20°C):	1,058 g/cm ³

Es wurden 50 g/hl saures Klebosol beim Schlauchen in den Lagertank dem Bier zudosiert. Nach einer Lagerzeit von sechs Wochen wurde das Bier über einen Kombischichtenfilter filtriert. Parallel zu diesem erfindungsgemäßen Beispiel wurde
20 als Vergleichsbeispiel ein weiteres, nach denselben Produktionsparametern und aus derselben Malzcharge hergestelltes Bier untersucht. Diesem Bier wurde während der Filtration 60 g/hl Xerogel zugegeben. Beide Biere wurden ferner mit 20 g/hl PVPP stabilisiert.

25 Während der Filtration konnten keine Unterschiede bezüglich Druckanstieg oder Trübung erkannt werden. Die Analysendaten der filtrierten und unfiltrierten Biere zeigt Tabelle 1.

Die Schaumhaltbarkeit wurde nach Ross & Clark bestimmt:

30 Durch die Einleitung von CO₂ wird ein bestimmtes Schaumvolumen erzeugt. Als Maß für die Schaumhaltbarkeit dient die mittlere Lebensdauer der Schaumblasen, die aus dem Verhältnis zwischen der Zerfallszeit des Schaumes und dem Logarithmus des Verhältnisses zwischen dem Volumen des zerfallenen und des

noch vorhandenen Schaumes ermittelt wird.

Tabelle 1: Analysendaten der Versuchsfiltration

Analysen	Vergleichsbeispiel		erfindungsgemäßes Beispiel	
	Unfiltrat	Filtrat	Unfiltrat+Klebosol	Filtrat+Klebosol
Stammwürze Gew.-%	11,95	12,0	11,95	11,82
Alkohol Vol.-%	5,35	5,40	5,40	5,35
Ausstoß-Vergärungsgrad scheinbar %	86	86	86	86
pH-Wert	4,35	4,42	4,35	4,36
Schaum n. Ross & Clark	111	107	116	110
Natrium mg/l	11,8	12,5	14,5	14,2
Tannoiide mg/l	43	19	50	16
Gesamtpolyphenole mg/l	186	165	198	165
mit MgSO ₄ fällbarer Stickstoff, mg/100 ml	16,8	16,1	17,3	16,5
Gesamtsauerstoff mg/l		0,1		0,1

Unter einem Unfiltrat wird hier ein Bier vor der Filtration verstanden.

5

Es lassen sich Unterschiede bei Schaum, Natriumgehalt, Tannoiden, Gesamtpolyphenolen, mit MgSO₄ fällbarem Stickstoff, und den Warmtagen erkennen, während die restlichen Werte nahezu identisch sind.

- 10 Die Schaumpunkte des erfindungsgemäß behandelten Bieres sind sowohl im Unfiltrat als auch im Filtrat gegenüber dem Vergleichsbeispiel verbessert. Die Mengen des mit MgSO₄ fällbaren Stickstoffs sind gering höher als im Vergleichsbeispiel. Der Natriumgehalt des erfindungsgemäß behandelten Bieres steigt um etwa 2 mg/l an. Die Tannoidmenge des erfindungsgemäß gewonnenen
- 15 Unfiltrats ist zum Vergleichsunfiltrat leicht erhöht. Im Filtrat sind dagegen keine Unterschiede zu erkennen. Ähnlich verhält es sich mit den Mengen der Gesamtpolyphenole.

In einem weiteren Versuch wurden die Warmtage im Forciertest bestimmt. Es

handelt sich dabei um eine Messung der Trübungsintensität in Abhängigkeit von der Zeit. Es wird zunächst eine Messung der Trübung bei Raumtemperatur durchgeführt. Dann wird die Probe für 24 Stunden bei 40°C gelagert, anschließend für 24 Stunden bei 0°C. Danach wird erneut die Trübung bestimmt. Ein Zyklus von Lagerung bei 40°C und Lagerung bei 0°C wird als 1 Warntag bezeichnet. Der Zyklus wird so lange wiederholt, bis die Trübung 2,5 Einheiten nach der European Brewery Convention (EBC) überschritten hat.

Hier wurden 3 Biere untersucht. Neben den bereits oben genannten Bieren, die einmal mit Xerogel und einmal mit saurem Klebosol behandelt waren, wurde hier zu Vergleichszwecken ein Bier untersucht, das mit neutralem Klebosol (pH ≈ 7) behandelt war. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 2: Trübung in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei 40°C

Lagerzeit/Warntage	Trübung / European Brewery Convention		
	Biere mit saurem Klebosol (erf.)	Bier mit Xerogel (Vergleich)	Bier mit neutralem Klebosol (Vergleich)
0	0,4	0,4	0,4
2	0,4	0,5	0,7
5	0,4	0,6	1,1
7	0,4	0,7	1,8
10	1,0	1,7	2,6
12	1,5	2,7	n.b.
15	2,0	n.b.	n.b.

Während das mit saurem Klebosol behandelte Bier noch nach 15 Tagen eine akzeptable Trübung aufweist, war beim Xerogel-behandelten Bier nach 15 Tagen und beim neutral-Klebosol-behandelten Bier bereits nach 12 Tagen die Trübung so intensiv, dass sie die Meßgrenze überschritten hat.

Patentansprüche:

1. Verwendung kolloidaler, anionischer Kieselsole mit einem pH von 1 bis 5,5,
einem Teilchendurchmesser von 4 bis 150 nm und einer Oberfläche von 20 bis
5 700 m²/g zur Klärung und Stabilisierung von flüssigen Lebensmitteln.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei eine wäßrige Suspension von
kolloidaler anionischer Kieselsole mit einem Kieselsolegehalt von mehr als
5 Gew.-% verwendet wird.
- 10 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei der
Teilchendurchmesser der verwendeten Kieselsole zwischen 6 und 50 nm liegt.
4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei
15 der pH der verwendeten Kieselsole zwischen 2 und 5 liegt.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die
Oberfläche der verwendeten Kieselsole zwischen 60 und 500 m²/g liegt.
- 20 6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei
das flüssige Lebensmittel Fruchtsaft, Bier oder Wein ist.
7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei
der Kieselsole ein Polyvinylpyrrolidon zugesetzt wird.
- 25 8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die
Menge der zugesetzten Kieselsole 5 bis 500 g/Hektoliter beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C12H1/044 A23L2/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C12H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 24 08 896 A (BAYER AG) 28 August 1975 (1975-08-28) page 2; examples page 4, paragraphs 1-3 page 5, paragraphs 4-6 ---	1-8
A	DE 32 31 240 A (RAIBLE KARL) 23 February 1984 (1984-02-23) page 3, paragraph 2; claims 1,3 ---	1-8
A	DE 197 07 332 C (BAD KOESTRITZ CHEMIEWERK GMBH) 29 January 1998 (1998-01-29) claims ---	1-8
A	DE 16 42 769 A (DEGUSSA) 13 April 1972 (1972-04-13) cited in the application claim ---	1-8
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2003

Date of mailing of the international search report

22/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koch, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06264

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 21 33 906 A (MONSANTO CHEMICALS LTD.) 27 January 1972 (1972-01-27) page 6-8 ---	1-8
A	DE 30 15 439 A (BAYER AG) 29 October 1981 (1981-10-29) page 7 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 93/06264

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2408896 A	28-08-1975	DE 2408896 A1	28-08-1975
		AT 336527 B	10-05-1977
		AT 134775 A	15-09-1976
		CH 610595 A5	30-04-1979
		ES 434940 A1	16-12-1976
		FR 2262112 A1	19-09-1975
		IT 1029821 B	20-03-1979
		US 4027046 A	31-05-1977
		ZA 7501099 A	28-01-1976
DE 3231240 A	23-02-1984	DE 3231240 A1	23-02-1984
DE 19707332 C	29-01-1998	DE 19707332 C1	29-01-1998
DE 1642769 A	13-04-1972	DE 1642769 A1	13-04-1972
		BE 713127 A	16-08-1968
		CH 532122 A	31-12-1972
		DK 118453 B	24-08-1970
		FR 1561616 A	28-03-1969
		GB 1151476 A	07-05-1969
		NL 6803615 A ,B,	07-10-1968
		SE 344759 B	02-05-1972
		US 3554759 A	12-01-1971
DE 2133906 A	27-01-1972	BE 769529 A1	16-11-1971
		DE 2133906 A1	27-01-1972
		FR 2100345 A5	17-03-1972
		GB 1306446 A	14-02-1973
		NL 7109099 A	11-01-1972
DE 3015439 A	29-10-1981	DE 3015439 A1	29-10-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGESTANDES
 IPK 7 C12H1/044 A23L2/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C12H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 24 08 896 A (BAYER AG) 28. August 1975 (1975-08-28) Seite 2; Beispiele Seite 4, Absätze 1-3 Seite 5, Absätze 4-6 ---	1-8
A	DE 32 31 240 A (RAIBLE KARL) 23. Februar 1984 (1984-02-23) Seite 3, Absatz 2; Ansprüche 1,3 ---	1-8
A	DE 197 07 332 C (BAD KOESTRITZ CHEMIEWERK GMBH) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Ansprüche ---	1-8
A	DE 16 42 769 A (DEGUSSA) 13. April 1972 (1972-04-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch ---	1-8
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koch, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESCHENNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 21 33 906 A (MONSANTO CHEMICALS LTD.) 27. Januar 1972 (1972-01-27) Seite 6-8 ---	1-8
A	DE 30 15 439 A (BAYER AG) 29. Oktober 1981 (1981-10-29) Seite 7 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/06264

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2408896 A	28-08-1975	DE 2408896 A1	28-08-1975
		AT 336527 B	10-05-1977
		AT 134775 A	15-09-1976
		CH 610595 A5	30-04-1979
		ES 434940 A1	16-12-1976
		FR 2262112 A1	19-09-1975
		IT 1029821 B	20-03-1979
		US 4027046 A	31-05-1977
		ZA 7501099 A	28-01-1976
DE 3231240 A	23-02-1984	DE 3231240 A1	23-02-1984
DE 19707332 C	29-01-1998	DE 19707332 C1	29-01-1998
DE 1642769 A	13-04-1972	DE 1642769 A1	13-04-1972
		BE 713127 A	16-08-1968
		CH 532122 A	31-12-1972
		DK 118453 B	24-08-1970
		FR 1561616 A	28-03-1969
		GB 1151476 A	07-05-1969
		NL 6803615 A , B,	07-10-1968
		SE 344759 B	02-05-1972
		US 3554759 A	12-01-1971
DE 2133906 A	27-01-1972	BE 769529 A1	16-11-1971
		DE 2133906 A1	27-01-1972
		FR 2100345 A5	17-03-1972
		GB 1306446 A	14-02-1973
		NL 7109099 A	11-01-1972
DE 3015439 A	29-10-1981	DE 3015439 A1	29-10-1981